

Növényi anyag előkészítése elemzésre zárt térben történő hidrolízissel

VARJU MIHÁLY és ZSOLDOS LÁSZLÓ

*Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet és
Kertészeti Egyetem, Budapest*

A gyors, jól reprodukálható és pontos eredményeket adó, sorozatvizsgálatra alkalmas előkészítési mód a levélelemzésben alapvető fontosságú.

Jelen munkában a PREMI–CORNFELD-féle 6 n sósavas digerálást és annak általunk továbbfejlesztett változatát, a zárt térben történő hidrolízist az ásványi tápelemek meghatározásánál általánosan használt néhány minta-előkészítési módszerrel (száraz hamvasztás, nedves ronsolás) hasonlítottuk össze. A hamvasztásnál a fémek elillanása mellett elsősorban a magasabb hőmérsékleten keletkező és nehezen oldható vegyületek nem teljes feloldódása okozhat veszteséget. Ennek ellenére a módszert egyszerűsége miatt még mindig sokan alkalmazzák [8].

A nedves ronsolás egyszerűbb és gyorsabb előkészítési mód, kisebb a veszteség lehetősége, viszont a tömény savakkal való munka fokozott óvatosságot igényel. Egyre elterjedtebben használják a salétromsav–perklórsavas ronsolást, ahol azonban a perklórsav veszélyessége miatt az egyes szerzőknél a savak aránya, a ronsolás hőmérséklete és kivitelezése különbözik [1, 2, 7]. A mérési módszerek érzékenyebbé válásával (pl. atomabszorpció) azonban egyre kisebb bemérésből végezhető vizsgálat, így a robbanás veszélye csökken. Ezzel párhuzamosan azonban nagyobb analitikai tisztaságú vegyszerek válnak szükségessé, melyek a sorozatvizsgálatok költségeit nagyon megnövelhetik.

A PREMI és CORNFELD [6] által leírt módszert nem alkalmazzák kiterjedten, jóllehet a szerzők szerint Fe, Mn, Cu, Zn, Co elemeknél jó eredményeket ad. E módszert kívántuk megvizsgálni, illetve továbbfejleszteni zárt térben és magasabb hőmérsékleten végrehajtott hidrolízis formájában.

A zárt térben a savkoncentráció és a folyadék : szilárd anyag arány változatlan, ezáltal jobb kivonási hatások és jobb reprodukálhatóság várható. Ugyanakkor a zárt térben a hőmérséklet a sósav forráspontja fölé emelhető, s ha a hidrolízist 24 órán át 110 °C-on végezzük, az atomabszorpciós mérést zavaró fehérjék teljes hidrolízise is végbemegy. A továbbfejlesztett eljárással kapott eredményeket a száraz hamvasztásos eredményekkel hasonlítottuk össze.

Vizsgálati anyag és módszer

A vizsgálati anyagot úgy választottuk meg, hogy benne egyrészt fontos termesztési ágak jellemző növényei szerepeljenek, másrészt különböző szövetű, hamutartalmú és oldhatatlan maradék tartalmú növények legyenek. Így almalevelet, szőlőlevelet és lucernalisztet az előbbi szempontok miatt, csalánlevelet

és rizsszalmát pedig nagy hamu- és oldhatatlan maradék tartalma miatt választottunk. A megdarált légszáraz mintát 0,5 mm-es szitán átszitáltuk és gondosan homogenizáltuk.

Mintaelőkészítési módok

I. Száraz hamvasztás: 1. Sorozat: a mintát alkohollal előszenesítve, 500 °C-on izzító kemencében hamvasztottuk.

2. Sorozat: a mintát 1 ml koncentrált salétromsavval megnedvesítettük és egy éjszakát állni hagytuk, majd a salétromsavat lefüstöltük az anyag megbarnulásáig. 5 órán át 500 °C-on izzító kemencében hamvasztottuk.

3. Sorozat: a 2. sorozatnál leírt módon előkészített mintákat 5 órán át 400 °C-on izzító kemencében hamvasztottuk.

Mindhárom sorozatnál a hamvasztási maradékot 5 ml sósavban (1 : 1) oldottuk fel és vízfürdőn szárazra pároltuk. A maradékot 10 ml sósav—salétromsav—víz 1 : 1 : 8 arányú keverékében melegítve oldottuk. Az oldatot melegen szűrtük és 25 ml végtérfogatra töltöttük fel.

A bemérés minden sorozatban 1 g volt.

II. Salétromsav—perklórsavas roncsolás: 0,5 g mintát 8 ml koncentrált salétromsavval egy éjszakán át állni hagytuk. Ezután 2,5 ml perklórsavat adva hozzá homokfürdőn (180—200 °C) erős perklórsav gőzfejlődésig 1—2 ml térfogatra bepároltuk. Az oldatot 10 ml vízzel felhígítva melegen szűrtük és 25 ml végtérfogatra feltöltöttük.

III. Digerálás Premi és Cornfield szerint: 0,5 g mintát 25 ml 6 n sósavval vízfürdőn melegítettünk, míg az oldat kb. 5 ml-re bepárolódott. Szűrés után 25 ml térfogatra töltöttük fel.

IV. Hidrolízis zárt térben 6 n sósavval 110 °C-on: 1 g mintát 10 ml 6 n sósavval csiszolt dugós kémcsőben összeráztunk. A zárt teret a dugó szilikonzsírral való bekenésével és rugós leszorításával biztosítottuk. A kémcsöveket 24 órára 110 °C hőmérsékletű szárítószekrénybe helyeztük. E módszer-nél a szerves anyag egy része szilárd állapotban marad vissza. Annak eldön-tésére, hogy szükséges-e ennek alapos átmosása, a módszer befejező műveletét kétféle módon végeztük:

a) a lehült anyagot kb. kétszeresére hígítva leszűrtük, a szilárd maradé-
kot híg, meleg sósavval többször mostuk. A szüredéket 50 ml-re töltöttük;

b) az oldatot 50 ml-re töltöttük a szilárd anyaggal együtt, centrifugál-
tuk és a kapott tiszta oldatot vizsgáltuk.

Mindkét előkészítési módnál, illetve sorozatnál az egyes mintákból 3 pár-
huzamos vizsgálatot végeztünk.

A mérési módszer: A mintákban a Ca, Mg, Fe, Mn, Zn és Cu elemeket határoztuk meg. Atomspek 1170 (Hilger) atomabszorpciós spektrofotométert használtunk, az eredményeket öniróval regisztráltuk. A Ca-t és Mg-t 100—200-szoros, az Fe-t 4-szeres hígításból, az Mn, Zn és Cu elemeket közvetle-nül az eredeti oldatból határoztuk meg a műszer módszerkönyvének előírásai szerint. A mérés relatív szórása $\pm 4\%$ -on belül volt minden elemnél [4].

Az eredmények és értékelésük

A mérési eredményeket az 1. táblázat tartalmazza.

A hamvasztásnál a három sorozat közül a legnagyobb értékeket általá-
ban a 2. sorozat adta. A kétféle hőmérsékleten (400, illetve 500 °C) salétrom-

1. táblázat
A mintaelőkészítési módszerek összehasonlító vizsgálatának eredményei

(1) Elem és minta	(2) Szárítási hamvasztás				(3) Nedves röncsolás	(4) Digerálás Preni – Cornfield szerint	(5) Sósavos hidrolízis		(6) $A_2 - A_1$ % ($A_1 = 100\%$)	
	sorozat						szűrés	centrifugálás		
	1.	2.	3.	Átlag A_1						
Ca mg/g	a) Almavél	20,1	23,4	19,0	20,8	23,5	17,0	16,0	16,5	20,5
	b) Szőlővél	40,8	42,5	43,1	42,1	42,0	29,0	29,5	29,3	30,0
	c) Lucernaliszt	35,8	36,8	32,7	35,1	33,3	25,2	26,3	25,8	27,5
	d) Csalánvél	19,5	23,6	20,4	21,2	23,8	16,5	16,5	16,5	22,0
	e) Rizsszalma	9,6	8,0	7,4	8,3	8,0	3,7	4,0	3,9	55,0
Mg mg/g	a) Almavél	3,0	3,3	2,9	3,1	3,2	1,7	1,8	1,8	42,0
	b) Szőlővél	—	2,8	2,6	2,7	2,6	1,5	1,5	1,5	45,4
	c) Lucernaliszt	3,8	3,4	4,2	3,6	3,8	2,0	1,9	2,0	44,5
	d) Csalánvél	4,8	5,0	4,5	4,6	4,5	3,0	3,0	3,0	35,0
	e) Rizsszalma	1,9	1,6	2,1	1,8	2,2	0,8	0,9	0,9	50,0
Fe mg/g	a) Almavél	387	394	365	382	—	380	388	384	0,5
	b) Szőlővél	720	750	720	730	—	805	810	808	10,0
	c) Lucernaliszt	970	1080	965	1005	—	990	830	910	9,5
	d) Csalánvél	1820	1920	1490*	1870	—	1930	1930	1930	3,0
	e) Rizsszalma	200	99*	190	195	—	210	213	212	9,0
Mn mg/g	a) Almavél	290	285	280	285	—	280	280	280	2,0
	b) Szőlővél	78	80	79	79	—	81	81	81	2,5
	c) Lucernaliszt	91	116	85	97	—	126	127	126,5	30,0
	d) Csalánvél	198	194	187	193	—	175	178	177	8,5
	e) Rizsszalma	431	300*	430	430	—	818	823	820	89,5
Zn mg/g	a) Almavél	39	36	38	37,7	40,0	36,0	35,8	35,9	5,5
	b) Szőlővél	116	116	113	114,6	108,0	106,6	106,6	106,6	7,5
	c) Lucernaliszt	36	37	38	37,0	40,3	39,1	37,8	38,5	4,0
	d) Csalánvél	48	47	48	47,7	47,2	46,6	45,0	45,0	6,0
	e) Rizsszalma	36	11*	39	37,5	59,3	50,5	47,8	49,2	31,0
Cu mg/g	a) Almavél	14,1	12,1	14,5	13,6	13,0	13,2	13,0	13,1	3,7
	b) Szőlővél	2203,0	2015,0	2240,0	2152,0	2082,0	42,0	2083,0	2112,0	—
	c) Lucernaliszt	12,5	12,7	12,9	12,7	13,5	—	12,7	12,7	0
	d) Csalánvél	23,5	21,7	22,3	22,5	21,3	—	23,0	23,0	2,0
	e) Rizsszalma	4,2	3,5	3,5	3,7	10,0	10,3	8,0	9,2	150,0

* Az átlagértékben nem szerepel.

2. táblázat

A Premi—Cornfield-féle digerálás (100%) és a sósavas hidrolízis közti százalékos különbség

(1) Elem	(2) Almalevél	(3) Szőlőlevél	(4) Lucernaliszt	(5) Csalánlevél	(6) Az elemeken belüli átlag	(7) Rizsszalma
Ca	+ 4,0	+ 3,5	- 13,0	- 1,0	- 2,0	+ 11,5
Mg	+ 20,0	+ 16,0	+ 5,0	+ 16,0	+ 13,0	+ 13,0
Fe	+ 10,0	+ 16,0	+ 8,5	+ 12,0	+ 11,6	- 8,5
Mn	- 3,5	+ 4,0	+ 33,0	+ 3,0	+ 9,0	+ 1,0
Zn	0	- 10,0	+ 13,0	- 3,5	- 0,1	- 20,0
Cu	+ 6,5	+ 1,5	+ 4,0	+ 3,5	+ 3,0	- 9,0
a) A mintákon belüli átlag	+ 7,0	+ 4,7	+ 8,3	+ 5,0		- 2,4

savval előhamvasztott minták mérési eredményeiben szignifikáns eltérés csak a rizsszalmánál mutatkozott. Az 500 °C-on elhamvasztott rizsszalma mintáknál a Zn, Fe, Mn és Ca lényegesen kevesebbnek adódott, mint a 400 °C-on elhamvasztottaknál. Ezt a tényt a nagyobb mennyiségben keletkező nehezen oldható szilikátok magyarázhatják. A jelen vizsgálatok azt is bizonyítják, hogy a salétromsavas előhamvasztás után 500 °C-on történő hamvasztás eredményei szignifikánsan nem térnek el a segédanyag alkalmazása nélkül hamvasztott minták eredményeitől. Ugyanakkor a salétromsav alkalmazásával a hamvasztás ideje csökkenthető, az elhamvasztás egyenletesebb és a hamu jobban feloldódik.

A nedves roncsolást a száraz hamvasztás ellenőrzése céljából végeztük el. KOWALCZUK [5], valamint HECKMAN [3] vizsgálataival megegyezően a mért elemeknél (az Fe és Mn a használt salétromsav nagy vakértéke miatt nem volt értékelhető) a két előkészítési mód átlagos eltérése a rizsszalma kivételével a $\pm 10\%$ -ot nem haladta meg. A rizsszalma minta hamutartalma 15% feletti és ennek SiO_2 -tartalma igen nagy. KOWALCZUK vizsgálataiban a rizsszalmánál hamvasztással kapott eredmények a Mg-nál 23%-kal, Ca-nál 18%-kal, Zn-nél 45%-kal és Mn-nál 27%-kal, a jelen vizsgálatokban a Zn-nél 35%-kal, a Cu-nál 63%-kal, a Ca-nál 15%-kal és a Mg-nál 14%-kal voltak kisebbek a nedves roncsolásos eredményeknél. Mindez azt bizonyítja, hogy a mért elemek a kóvasavval nehezen oldódó vegyületeket képezhetnek, vagy az SiO_2 -n adszorbeálódhatnak és ez okozhatja a hamvasztásnál a kisebb értékeket.

A PREMI—CORNFELD-féle sósavas digerálás és a 110 °C-on történő sósavas hidrolízis közti %-os különbségeket a 2. táblázat mutatja.

Az alma-, szőlő-, lucerna- és csalánmintáknál a sósavas hidrolízissel kapott eredmények a Mg, Fe, és Cu elemeknél minden esetben átlag 4–13%-kal nagyobbak, a Ca-, Mn- és Zn-nél az eltérések a mérési hibán ($\pm 4\%$) belüliek. A rizsszalmánál eltérő tendencia mutatkozik. Így a Ca- és Mg-nál a sósavas hidrolízis, az Fe, Zn és Cu esetében a PREMI—CORNFELD-módszer ad jellemzően nagyobb értékeket. Az eredményeket a minták átlagában is értékelve látható, hogy a rizsszalma kivételével a vizsgált mintafajtáknál a sósavas hidrolízis jobb kivonási hatásfokot biztosít.

Ha a sósavas hidrolízisek átlagát (A_2) a hamvasztásos módszer átlagértékeivel (A_1) hasonlítjuk össze (1. táblázat), kitűnik, hogy a Ca esetében

3. táblázat

A mintaelőkészítési módszerek variációs koefficiensei (%)

(1) Minta	(2) Elem	(3) Száras hamvasztás	(4) Sósavas hidrolízis	(2) Elem	(3) Száras hamvasztás	(4) Sósavas hidrolízis
a) Almalevél	Ca	6,8	1,5	Mn	1,8	1,3
b) Szőlőlevél		6,0	2,1		1,1	2,8
c) Lucernaliszt		6,1	2,6		4,0	5,9
d) Csalánlevél		4,3	4,2		2,7	3,7
e) Rizsszalma		31,5	3,6		21,2	1,5
a) Almalevél	Mg	6,7	5,7	Zn	3,3	3,2
b) Szőlőlevél		14,4	5,6		2,8	0,7
c) Lucernaliszt		8,6	2,3		4,1	7,5
d) Csalánlevél		11,1	8,7		5,5	1,8
e) Rizsszalma		35,7	5,6		11,6	5,4
a) Almalevél	Fe	3,2	1,9	Cu	8,6	3,8
b) Szőlőlevél		4,1	2,4		1,8	3,3
c) Lucernaliszt		5,8	10,6		6,6	13,8
d) Csalánlevél		5,3	3,7		7,0	4,6
e) Rizsszalma		6,2	2,1		18,5	5,2

ezek 20–55%-kal, a Mg esetében 35–50%-kal kisebbek a hidrolízisesnél. Így a sósavas hidrolízis e két elem abszolút mennyiségének meghatározására nem alkalmas. Valószínűleg a minta finomabbra porításával a kivonás határfoka még fokozható. Az alma-, szőlő-, lucerna- és csalánminták esetében az Fe-, Mn-, Zn- és Cu-nál a különbség a $\pm 10\%$ -ot nem haladja meg, és csak egy esetben lépi túl a 10% -ot (a lucernamintánál a sósavas hidrolízis 30% -kal nagyobb Mn értéket adott). Figyelembe véve a mintaelőkészítés okozta hiba nagyságát és a levélelemzési vizsgálatok pontossági követelményeit, az eredmények alapján a fenti négy elem vizsgálata a sósavas hidrolízissel megfelelő pontossággal elvégezhető.

Külön kell értékelni a rizsszalma mintát, mely metodikai szempontból érdekes eredményeket mutat. A Ca- és Mg-adatok a sósavas hidrolízisnél itt is kisebbek. A többi mért elemnél, így az Fe-nél 9% -kal, a Zn-nél 31% -kal, az Mn-nél 90% -kal és a Cu-nél 150% -kal nagyobbak voltak az eredmények a sósavas hidrolízis esetében (a salétomsav–perklórsavas roncsolás eredményeihez hasonlóan). Ez ismét bizonyítja, hogy a nagy SiO_2 -tartalmú növényi hamu elsősorban a nehézfémeket adszorbeálja nagyobb mennyiségben, így száraz hamvasztás esetén az eredmények lényegesen kisebbek lehetnek.

Az 1. táblázatból megállapítható, hogy az általunk továbbfejlesztett sósavas hidrolízisnél a hidrolizátumok két elválasztási módja a szűrés vagy centrifugálás az eredményeket nem befolyásolta.

A 3. táblázatban a hamvasztással és a sósavas hidrolízissel előkészített minták vizsgálati eredményeinek átlagos variációs koefficienseit foglaltuk össze ($n = 6-9$). A sósavas hidrolízisnél ezek kevés kivétellel $\pm 10\%$ alatt vannak. Azoknál az elemeknél, melyeknél a sósavas hidrolízis eredményei a hamvasztásával megfelelő egyezést mutattak (Fe, Mn, Zn, Cu), a sósavas hidrolízis variációs koefficiensei általában kisebbek és sok esetben $\pm 5\%$ alatt maradnak. Nagy a variációs koefficiens a hamvasztással előkészített oldatok Ca és Mg értékeinél. A sósavas hidrolízis itt lényegesen kisebb értékeket ad.

Az egyes növények szempontjából vizsgálva az eredményeket, látható a rizsszalmánál a hamvasztásos módszerrel kapott variációs koefficiensek kiugró nagysága. Az alma és a szőlő mintánál az Fe-, Mn-, Zn- és Cu-elemeknél a variációs koefficiens nem haladja meg a $\pm 4\%$ -ot. Mindezek a sósavas hidrolízises módszer jó reprodukálhatóságát mutatják.

Összefoglalás

Vizsgálataink eredményeit összefoglalva megállapítható, hogy a zárt térben 110°C -on végzett hidrolízis, mint az ásványi elemek meghatározásának mintaelőkészítési módszere, az Fe-, Mn-, Zn- és Cu- elemek vizsgálatára jól alkalmazható. Ezeknél az elemeknél a PREMI—CORNFELD-féle digesztálásnál nagyobb, a hamvasztásos módszer adataihoz közelálló, vagy velük egyező értékeket kaphatunk. A módszer reprodukálhatósága megfelelő. További igen fontos előnye egyszerű kivitelezhetősége, sorozatvizsgálatokban való jobb alkalmazhatósága.

Irodalom

- [1] ALLAN, J. E.: The preparation of agricultural samples for analysis by atomic absorption spectroscopy. Varian Techtron Bull. 1971.
- [2] Analytische Methoden der Atom-Absorption-Spektrophotometrie. Perkin-Elmer Co. Überlingen. 1971.
- [3] HECKMAN, M.: Collaborative study of minerals in feeds by atomic absorption spectrophotometry. J. Ass. off. anal. Chem. **51**. 776—779. 1968.
- [4] JUDEL, G. K. & HEILENZ, S.: Mineralstoffanalyse von biologischem Material mit Hilfe der Atom-Absorptions-Spektralphotometrie. Z. Pfl. Ernähr. Bodenk. **124**. 43—51. 1969.
- [5] KOWALCZUK, J.: Collaborative study on ashing: 1969. J. Ass. off. anal. Chem. **53**. 926—927. 1970.
- [6] PREMI, P. R. & CORNFELD, A. H.: Determination of total Cu, Zn, Fe, Mn and Co in plant materials and organic residues by extraction with HCl followed by AAS. Spectrovision. **19**. 15—16. 1968.
- [7] THOMPSON, R. H. & BLANCHFLOWER, W. J.: Wet-ashing apparatus to prepare biological materials for atomic absorption. Lab. Pract. **20**. 859. 1971.
- [8] VARJU, M.: Növényi anyagok hamvasztásának néhány módszertani kérdése. Agro-kémia és Talajtan. **21**. 139—153. 1972.

Érkezett: 1973. május 4.

A Sample Preparation Method by Hydrolysis in a Closed Vessel for the Determination of Micronutrients in Plant Material

M. VARJU and L. ZSOLDOS

National Institute for Agricultural Quality Testing, Budapest, University of Horticulture, Budapest

Summary

PREMI—CORNFELD's digestion with 6 N HCl and its variant method developed by us, i.e. the hydrolysis with 6 N HCl at 110°C in a closed vessel were compared with the generally used sample preparation methods (dry-ashing, wet oxidation).

During the process of hydrolysis the concentration of HCl and the ratio of plant material and liquid were constant. In the closed vessel the temperature could be raised above the boiling point of HCl. If the hydrolysis was carried out at 110°C for 24 hours, proteins disturbing the determination by atomic absorption were completely hydrolysed, too. Due to this a greater extraction efficiency and better reproducibility may be expected.

Data obtained by the developed method were compared with those of dry-ashing. It can be stated that the values obtained by hydrolysis were lower by 20–55 percent for Ca, and by 35–50 percent for Mg. Therefore this method is unsuitable for the determination of the absolute quantities of these elements. As regards the other four elements analysed, their values showed an adequate correspondence to those determined by dry-ashing. For Fe and Mn the mean standard deviation was about $\pm 10\%$, for Zn and Cu the values obtained by hydrolysis were, on an average, lower by 4 percent. Fe, Mn, Zn and Cu values determined by the proposed method in a rice-straw sample with high SiO_2 content were higher than those obtained by dry-ashing, proving that in the course of dry-ashing SiO_2 can adsorb relatively large amounts of trace elements.

Comparing the reproducibility of the analyses carried out with the different methods (Table 3) it can be seen that the coefficients of variation obtained by hydrolysis in a closed vessel are low for those elements in the case of which the absolute quantities showed an adequate correspondence with the values determined by the dry-ashing method. Furthermore the great advantage of this method is its simplicity and applicability for serial plant material analysis.

Table 1. Results of the comparative examination of the various sample preparation methods. (1) Element and sample. (2) Dry-ashing: 1st, 2nd and 3rd series; average (A_1). (3) Wet oxidation. (4) Digestion according to Premi and Cornfield. (5) Hydrolysis with HCl: filtration, centrifugation, average (A_2). a) apple-leaf, b) vine leaf, c) lucerne-flour, d) nettle-leaf, e) rice-straw.

Table 2. Percentile difference between the data of digestion according to Premi–Cornfield (100%) and of hydrolysis with HCl. (1) Element. (2) Apple-leaf. (3) Vine-leaf. (4) Lucerne-flour. (5) Nettle-leaf. (6) Average within the elements. (7) Rice-straw. a) average within the samples.

Table 3. Coefficients of variation of the sample preparation methods (%). (1) Sample. (2) Element. (3) Dry-ashing. (4) Hydrolysis with HCl. a)–e): see Table 1.

Préparation des échantillons par hydrolyse en vase clos pour l'analyse des oligo-éléments dans les matières végétales

M. VARJU et L. ZSOLDOS

Institut National pour la Qualification des Produits Agraires, et Université d'Horticulture, Budapest

Résumé

Une méthode de préparation, apte aux dosages en série et donnant des résultats rapides, précis et bien reproductibles, est d'importance primordiale chez les analyses foliaires.

On a comparé les données reçues avec les méthodes de préparation d'échantillon employées généralement pour la détermination des éléments nutritives (calcination sèche, oxidation humide), avec la digestion à l'acide chlorhydrique de 6 n selon Premi et Cornfield, ainsi qu'avec un procédé à l'hydrolyse en vase clos qui est une modification de cette dernière, développée par les auteurs.

Au cours de l'hydrolyse en vase clos, la concentration de l'acide et le rapport entre la matière végétale et la liquide reste constant. En vase clos, la température peut être élevée au-dessus du point d'ébullition et si l'hydrolyse est faite à 110 °C pendant 24 heures, une hydrolyse totale des protéines perturbant les dosages à l'absorption atomique s'accomplit aussi. Par suite de ces faits, une plus favorable effectivité de l'extraction et une meilleure reproductibilité est à prévoir.

Les données reçues avec notre méthode modifiée et celles observées après une calcination sèche étaient comparées (Tableau 1). On peut établir que les valeurs reçues par l'hydrolyse étaient pour Ca de 20 à 55 et pour Mg de 35 à 50 pourcent plus basses, ainsi cette méthode n'est pas applicable pour le dosage des quantités absolues en cas de ces éléments. Chez les autres quatre éléments étudiés, les résultats montrent une concordance appropriée avec ceux reçus après une calcination on sèche. Ainsi, pour Fe et Mn la déviation standard moyenne est environ ± 10 pourcent; pour Zn et Cu les données reçues après l'hydrolyse sont en moyenne de 4 pourcent inférieures. En cas de l'échantillon à teneur haute en SiO_2 (paille de riz), les valeurs reçues par l'hydrolyse

étaient plus hautes pour Fe, Mn, Zn et Cu prouvant qu'au cours de la calcination, de grandes quantités relatives d'oligo-éléments peuvent être adsorbées par le SiO_2 .

En comparant la reproductibilité des analyses faites avec les différentes méthodes (Tableau 3), il est à voir qu'après l'hydrolyse en vase clos, les coefficients de variation sont bas pour les éléments chez lesquels les quantités absolues concordent avec celles reçues après la calcination. L'avantage de notre méthode se trouve aussi dans sa simplicité et dans le fait qu'elle est bien applicable aux analyses foliaires en série.

Подготовка образцов растительного материала к анализу методом гидролиза в закрытом сосуде

М. ВАРЬЮ и Л. ЖОЛДОШ

Государственный Институт по контролю за качеством почв и с. х. продуктов
и Университет Садоводства, Будапешт

Резюме

Для анализа листьев важен такой метод подготовки образцов, который дает быстрые, точные, хорошо воспроизводимые данные.

Сопоставили методы подготовки образцов применяемые в определениях питательных веществ (сухое, мокрое озоление) метод Премии и Корнфильда, в котором для дигерации используют 6 н соляную кислоту и метод гидролиза в закрытом сосуде, который был усовершенствован авторами.

При гидролизе в закрытом сосуде концентрация кислоты и соотношение жидкости и твердого материала остаются неизменными. В закрытом сосуде температура может превышать температуру кипения соляной кислоты и если гидролиз проводится 24 часа при температуре 110 °C, происходит разрушение и тех белков, которые мешают при определении атомноабсорбционным методом.

При использовании этого метода достигается лучшая эффективность извлечения и лучшая воспроизводимость результатов.

Авторы сопоставили данные, полученные усовершенствованным ими методом с данными метода сухого озоления. Показали, что данные, полученные при гидролизе, для Са были на 20—55%-ов, для Mg на 35—50%-ов ниже. По всей вероятности, этот метод для измерения абсолютных количеств этих элементов не пригоден. У Fe и Mn среднее отклонение было около $\pm 10\%$, а у Zn и Cu данные полученные методом гидролиза были на 4% ниже. В тех образцах, где содержание SiO_2 высокое (рисовая солома) величины Fe, Mn, Zn, Cu превышали величины, полученные методом сухого озоления. Это указывает на то, что при озолении SiO_2 адсорбирует большое количество этих микроэлементов.

Изучая воспроизводимость данных, полученных этим методом, можно установить, что у элементов данные анализов которых приближаются к величинам полученным при озолении, вариационные коэффициенты ниже. Преимущество метода состоит в его простоте и пригодности для серийных анализов.]

Табл. 1. Данные сравнения методов, применяемых для подготовки образца к анализу. (1) Элемент и образец. (2) Сухое озоление: серии 1, 2 и 3; Среднее A_1 . (3) Мокрое озоление. (4) Дигерация по Премии-Корнфильд. (5) Гидролиз кислотой: фильтрование, центрифугирование, среднее A_2 . а) Лист яблони. б) Виноградный лист. с) Мука люцерны. д) Крапивный лист. е) Рисовая солома.

Табл. 2. Процентное расхождение между данными, полученными методом дигерации по Премии-Корнфильд (100%) и гидролизом соляной кислотой. (1) Элемент. (2) Яблоневый лист. (3) Виноградный лист. (4) Мука люцерны. (5) Крапивный лист. (6) Среднее по элементам. (7) Рисовая солома. а) Среднее по образцам.

Табл. 3. Вариационные коэффициенты методов подготовки растительных образцов для анализа (%). (1) Образец. (2) Элемент. (3) Сухое озоление. (4) Гидролиз соляной кислотой. а) — е) смотри в таблице 1.